

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105132  
 (43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.CI. C08F210/16  
 C08F 4/645

(21)Application number : 2001-226481  
 (22)Date of filing : 26.07.2001

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC  
 (72)Inventor : KASHIWA NORIO  
 KOJO SHINICHI  
 MATSUO SHINGO  
 SAITO JUNJI  
 FUJITA TERUNORI  
 MITANI MAKOTO  
 TAKAHASHI MAMORU  
 SATO YASUO

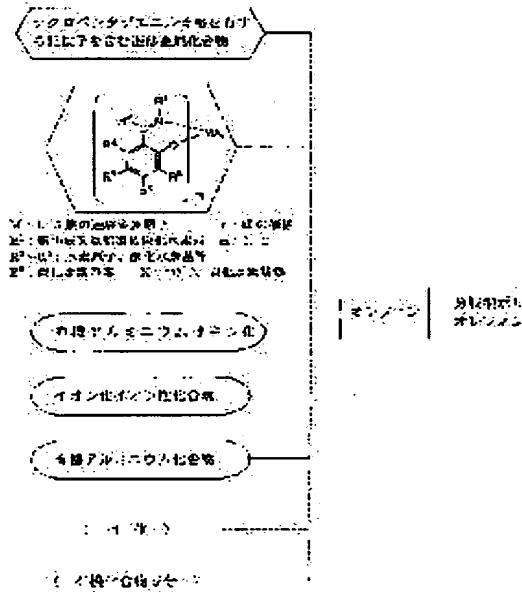
(30)Priority  
 Priority number : 2000225964 Priority date : 26.07.2000 Priority country : JP

## (54) POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a branched polyolefin which has excellent moldability and mechanical strengths, and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** This branched polyolefin characterized by comprising 50 to 100 mol.% of repeating units derived from ethylene and 0 to 50 mol.% of repeating units derived from a 3 to 20C  $\alpha$ -olefin, having a flow-activating energy [Ea (KJ/mol)] and an  $\alpha$ -olefin contact [C (wt.%)] in a specific relation, and further having a melt tension [MT (g)] and a melt flow range [MFR (g/10 min)] in a specified relation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(51) Int. Cl.  
C08F210/16  
4/645

識別記号

F I  
C08F210/16  
4/645

テマコード (参考)  
4J028  
4J100

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全33頁)

(21) 出願番号 特願2001-226481 (P2001-226481)  
 (22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-225964 (P2000-225964)  
 (32) 優先日 平成12年7月26日 (2000.7.26)  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

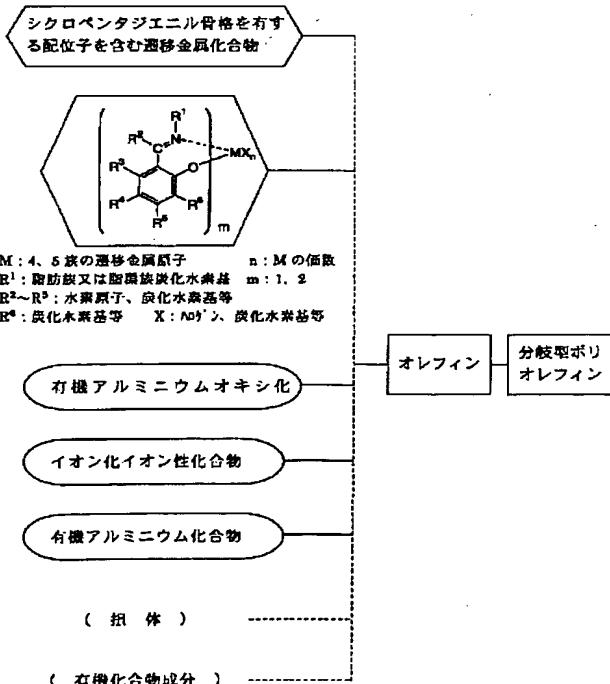
(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
 (72) 発明者 柏典夫  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 古城真一  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (74) 代理人 100081994  
弁理士 鈴木俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】ポリマーおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】成形性および機械的強度に優れる分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法を提供すること。  
 【解決手段】分岐型ポリオレフィンは、エチレンから導かれる繰り返し単位50~100モル%と、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位0~50モル%とからなり、流動の活性化エネルギー(E<sub>a</sub> (KJ/mo l))と $\alpha$ -オレフィン含量(C(重量%))とが特定の関係を満たし、メルトテンション(MT (g))とメルトフローレート(MFR (g/10分))とが特定の関係を満たす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルテンション (M T (g)) が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化工エネルギー (E a (K J / mol)) が当該ポリマーの E a の値に 5 K J / mol を加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマー。

【請求項2】主骨格の繰り返し単位が、炭素、水素、あるいはさらに酸素から構成されており、実質的に熱可塑性であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】主骨格が炭素原子数 2 ~ 8 のオレフィン類から構成されることを特徴とする請求項2に記載のポリマー。

【請求項4】エチレンから導かれる繰り返し単位 50 ~ 100 モル% と、炭素原子数 3 ~ 7 の α-オレフィンから導かれる繰り返し単位 0 ~ 50 モル% とからなり、流動の活性化工エネルギー (E a (K J / mol)) と α-オレフィン含量 (C (重量%)) とが α-オレフィンの炭素原子数が 3 でかつ C ≥ 10 重量% の場合 :

$$E a \geq 0.130 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が 4 ~ 7 でかつ C ≥ 4.1 重量% の場合 :

$$E a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が 3 でかつ C < 10 重量% の場合 (α-オレフィン含量が 0 の場合を含む。) および α-オレフィンの炭素原子数が 4 ~ 7 でかつ C < 4.1 重量% の場合 :

$$E a \geq 30$$

で示される関係を満たし、メルテンション (M T (g)) とメルトフローレート (M F R (g / 10 分)) とが

$$M T \leq 2.2 \times M F R^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

【請求項5】(i) エチレンおよび炭素原子数 3 ~ 7 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii) エチレンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 100 モル%、炭素原子数 4 ~ 7 のオレフィンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 0 モル% の割合で含有し、重量平均分子量が 600 ~ 3,500 の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなることを特徴とする請求項4に記載の分岐型ポリオレフィン。

【請求項6】エチレンから導かれる繰り返し単位 50 ~ 100 モル% と、炭素原子数 8 ~ 20 の α-オレフィンから導かれる繰り返し単位 0 ~ 50 モル% とからなり、流動の活性化工エネルギー (E a (K J / mol)) と α

-オレフィン含量 (C (重量%)) とが C ≥ 4.1 重量% の場合 :

$$E a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

C < 4.1 重量% の場合 :

$$E a \geq 30$$

で示される関係を満たし、メルテンション (M T (g)) とメルトフローレート (M F R (g / 10 分)) とが

$$M T \leq 2.2 \times M F R^{-0.88}$$

10 で示される関係を満たすことを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

【請求項7】(i) エチレンおよび炭素原子数 8 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii) エチレンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 100 モル%、炭素原子数 3 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 0 モル% の割合で含有し、重量平均分子量が 600 ~ 3,500 の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であるビ

20 ニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなることを特徴とする請求項第6項に記載の分岐型ポリオレフィン。

【請求項8】(i) 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii) エチレンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 100 モル%、炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰り返し単位を 50 ~ 0 モル% の割合で含有し、重量平均分子量が 600 ~ 200,000 の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐が炭素

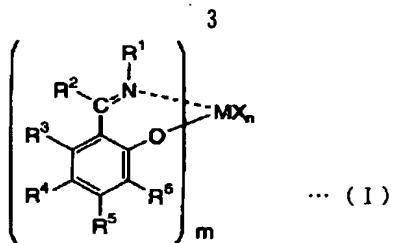
30 原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなることを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

【請求項9】重量平均分子量が 600 ~ 3,500 の範囲にあることを特徴とする請求項第8項に記載の分岐型ポリオレフィン。

【請求項10】(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、(B) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、

40 (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (C-3) 遷移金属化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒を用いて炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合することにより請求項第4項、第6項または第8項のいずれかに記載のエチレン系重合体を製造することを特徴とする分岐型ポリオレフィンの製造方法；

【化1】



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの値数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)。

【請求項11】少なくとも2種類の重合条件で重合を連続的に行い、かつ該重合には、遷移金属化合物（B）成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物

(A)成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物（A）成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれることを特徴とする請求項第10項に記載の分岐型ポリオレフィンの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来の同等の主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べ、メルトテンションは同等または小さいと共に流動の活性化エネルギーの値の大きい新規のポリマーに関する。さらに、このようなポリマーの中でも、エチレン単位を主とし、メチル分岐の少ないオレフィン連鎖を側鎖とする新規な構造の分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法に関する。

##### 【0002】

【発明の技術的背景】高圧ラジカル法で製造される低密度ポリエチレン（LDPE）は分岐型ポリオレフィンであることはよく知られており、このLDPEの側鎖は非線状な樹状構造である。このような構造は成形性に優れポリマーを溶融加工する際には利点となるが、一方ではポリマーの機械的強度を低下させるという欠点がある。

【0003】このため機械的強度を必要とする用途では、エチレンと高級α-オレフィンとを共重合させた低密度ポリエチレン（LLDPE）が一般的に使用されて

いる。しかし、LLDPEの側鎖の長さはLDPEの側鎖の長さに比べて非常に短いため、LDPEの利点である良成形加工性をLLDPEは有していない。このためLDPEよりも機械的強度に優れ、かつ溶融加工性にも優れる分岐型ポリエチレンの開発が盛んに行われ、例えば特表平8-502303号公報に見られるようにメタロセン触媒で製造したマクロモノマーをエチレンと共に重合させることで上記のような特性を満足する分岐型ポリマーが得られるようになった。この公報に記載された方法で得られるポリマーは上記LLDPEのような構造を有し、側鎖は完全な線状にはならずメチル分岐を有している。このような構造のポリマーはLDPEよりは機械的強度に優れているが、メチル分岐が機械的強度を低下させるため用途によっては機械的強度が充分でない場合がある。

【0004】またマクロモノマーとα-オレフィンとを共重合させて分岐型ポリマーを製造する方法として特開平10-316711号公報や特開2000-38418号公報などが開示されているが、側鎖のメチル分岐生成を抑制する方法については未だ知られていない。また、前記公報に記載された発明では、側鎖の重量平均分子を1,000～10,000の範囲に制御することが困難であり、異なる組成を有する主鎖と側鎖とからなる場合の分岐型ポリマーの製造については制限があった。

【0005】さらに特表平8-502303号公報には、C2乃至C30のα-オレフィンのホモポリマー又はコポリマーの主鎖（b）及び、主鎖炭素原子1,000当たり0.1乃至5の側鎖の平均頻度でポリマー主鎖に沿って分布している、C2乃至C30のα-オレフィンのホモポリマー又はコポリマーを含む250以上の炭素原子の側鎖（a）を含む、30,000以上の重量平均分子量及び6以下のMw/Mnを有する分岐ポリオレフィンが開示されている。

【0006】本発明者らは、このような従来技術に鑑みて、従来の同等の主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べ、メルトテンションは同等あるいは小さいと共に流動の活性化エネルギーの値の大きい新規のポリマーを見出した。さらに、このようなポリマーの中でも、エチレン単位を主とし、メチル分岐の少ないオレフィン連鎖を側鎖とする新規な構造の分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法を見出したことにも基づく。さらに、このような分岐型ポリオレフィンとして、メチル分岐をほとんど含有せず、重量平均分子量が特定の範囲にある分岐型ポリオレフィンについて研究したところ、特定の2種の遷移金属化合物を含む触媒を用いると目的の分岐型ポリオレフィンが得られることを見いだして本発明を完成するに至った。

##### 【0007】

【発明の目的】すなわち本発明は、メルトテンションの

値と流動の活性化工エネルギーの値が従来のポリマーに見られない特徴を有する新規のポリマーを提供することを目的とし、中でも成形性および機械的強度に優れる分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】本発明に係る新規なポリマーは、主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、および結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション(MT(g))が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化工エネルギー(Ea(KJ/moI))が当該ポリマーのEaの値に5KJ/moIを加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマーである。

【0009】このポリマーの態様として、主骨格の繰り返し単位が、炭素、水素、あるいはさらに酸素から構成されており、実質的に熱可塑性であることが望ましい。さらに、このポリマーの態様として、分岐を有するポリマーであり、主骨格が炭素原子数2~8のオレフィン類から構成されるものがある。本発明に係る分岐型ポリオレフィンの一番目の態様は、エチレンから導かれる繰り返し単位50~100モル%と、炭素原子数3~7のα-オレフィンから導かれる繰り返し単位0~50モル%とからなり、流動の活性化工エネルギー(Ea(KJ/moI))とα-オレフィン含量(C(重量%))とがα-オレフィンの炭素原子数が3でかつC≥10重量%の場合：

$$Ea \geq 0.130 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が4~7でかつC≥4.1重量%の場合：

$$Ea \geq 0.385 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が3でかつC<10重量%の場合(α-オレフィン含量が0の場合を含む。)およびα-オレフィンの炭素原子数が4~7でかつC<4.1重量%の場合：

$$Ea \geq 30$$

で示される関係を満たし、メルトテンション(MT(g))とメルトフローレート(MFR(g/10分))とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0010】このような分岐型ポリオレフィンは、例えば(i)エチレンおよび炭素原子数3~7のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii)エチレンから導かれる繰り返し単位を50~100モル%、炭素原子数4~7のオレフィンから導かれる繰り返し単位を50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~3,500の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなる。

【0011】本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの2番目の態様は、エチレンから導かれる繰り返し単位50~100モル%と、炭素原子数8~20のα-オレフィンから導かれる繰り返し単位0~50モル%とからなり、流動の活性化工エネルギー(Ea(KJ/moI))とα-オレフィン含量(C(重量%))とが

$C \geq 4.1$  重量%の場合：

$$Ea \geq 0.385 \times C + 28.7$$

$C < 4.1$  重量%の場合：

$$Ea \geq 30$$

で示される関係を満たし、メルトテンション(MT(g))とメルトフローレート(MFR(g/10分))とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0012】このような分岐型ポリオレフィンは、例えば(i)エチレンおよび炭素原子数8~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii)エチレンから導かれる繰り返し単位を50~100モル%、炭素原子数3~20のオレフィンから導かれる繰り返し単位を50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~3,500の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなる。

【0013】また本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、(i)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii)エチレンから導かれる繰り返し単位を50~100モル%、炭素原子数4

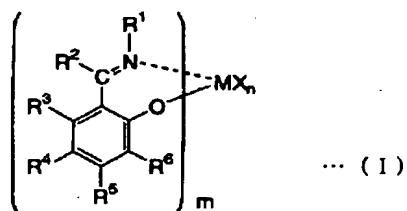
~20のオレフィンから導かれる繰り返し単位を50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~200,000の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなることを特徴とする。この態様においてはさらに、ビニル末端マクロモノマーの重量平均分子量を1,000~10,000の範囲とする態様、さらに600~3,500の範囲とする態様がある。

【0014】本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、(B)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(C)(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒を用いて炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合することにより上記のいずれかに記載の分岐型ポリオレフィンを製造することを特

徴している；

【0015】

【化2】



【0016】(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)。

【0017】本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法では、少なくとも2種類の重合条件で重合を連続的に行い、かつ該重合には、遷移金属化合物（B）成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（A）成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物（A）成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれることも好ましい。

【0018】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る分岐型ポリオレフィンをはじめとするポリマーおよびその製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも含めた意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも含めた意味で用いられることがある。

【0019】本発明に係るポリマーは、主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション（M T (g)）が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性エネルギー（E a (KJ/mol)）が当該ポリマーのE a の値に5 KJ/molを加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマーである。

【0020】ここで実質的に同じとは、本発明のポリマーと比較して、繰り返し単位の種類が同一であり、分子

量は重量平均分子量において、相違が±30%の範囲内であり、分子量分布（Mw/Mn）の相違が±30%の範囲内であり、結晶化度の相違が±10%の範囲内であることをいう。結晶化度はX線回折法（S. L. AGGARWAL; J. Polymer Sci. 18, 17 (1955) に準ずる。）等の方法によって製造することができる。

【0021】このようなポリマーの主骨格の繰り返し単位は、特に限定されるものではなく、重合可能な種々の繰り返し単位が例示される。なかでも、炭素、水素、あるいはさらに酸素から構成される繰り返し単位が好ましく、実質的に熱可塑性であることが望ましい。繰り返し単位としては、α-オレフィン、環状オレフィン、ジオレフィン、芳香族基含有ビニル化合物などのオレフィン類が例示される。これらの中でも、炭素原子数2～8のオレフィン類が望ましい。

【0022】本発明の一の態様に係る分岐型ポリオレフィンの一番目の態様では、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素原子数3～20のα-オレフィンから導かれる繰り返し単位とからなる。ここで炭素原子数3～

20のオレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数3～20の直鎖状または分岐状のα-オレフィン；シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数4～20の環状オレフィンが30挙げられる。これらの炭素原子数3～20のα-オレフィンから導かれる繰り返し単位は、分岐型ポリオレフィン中に2種以上含まれていてもよい。

【0023】本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、エチレンから導かれる繰り返し単位50～100モル%と、炭素原子数3～7のα-オレフィンから導かれる繰り返し単位0～50モル%とからなる場合は、流動の活性エネルギー（E a (KJ/mol)）とα-オレフィン含量（C(重量%)）とがα-オレフィンの炭素原子数が3でかつC≥10重量%の場合：

$$E_a \geq 0.130 \times C + 28.7$$

$$\text{好ましくは } E_a \geq 0.144 \times C + 28.7$$

$$\text{より好ましくは } E_a \geq 0.178 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が4～7でかつC≥4.1重量%の場合：

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

$$\text{好ましくは } E_a \geq 0.425 \times C + 28.7$$

$$\text{より好ましくは } E_a \geq 0.528 \times C + 28.7$$

α-オレフィンの炭素原子数が3でかつC<10重量%の場合（α-オレフィン含量が0の場合を含む。）およ

び $\alpha$ オレフィンの炭素原子数が4~7でかつC<4.1  
重量%の場合:

$$E_a \geq 30$$

$$\text{好ましくは } E_a \geq 35$$

$$\text{より好ましくは } E_a \geq 40$$

で示される関係を満たし、メルトテンション(MT  
(g))とメルトフローレート(MFR(g/10分))  
とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

$$\text{好ましくは } MT \leq 2.0 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たす。

【0024】上記のような分岐型ポリオレフィンの1番  
目の態様は、例えば(i)エチレンおよび炭素原子数3  
~7のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレ  
フィンから導かれる繰り返し単位と、(ii)エチレンから  
導かれる繰り返し単位を50~100モル%、炭素原子  
数4~7のオレフィンから導かれる繰り返し単位を50  
~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~  
3,500の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル  
分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビ  
ニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位と  
からなる。

【0025】このビニル末端マクロモノマーは、ゲルバ  
ーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し  
た重量平均分子量(Mw)が、通常600~3,50  
0、好ましくは700~3500、より好ましくは80  
0~3500でありMw/Mn(Mnは数平均分子量)  
は、通常1.5以上4.0未満、好ましくは1.8以上3.  
8未満である。

【0026】またこのビニル末端マクロモノマーは、<sup>13</sup>  
C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個  
当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満であ  
り、より好ましくは0.05個未満である。このビニル  
末端マクロマーは、例えば後述するような遷移金属化合物  
(B)を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数4~  
7のオレフィンとを共重合またはエチレンを単独で重合  
させることにより製造することができる。

【0027】このような分岐型ポリオレフィンは、重量  
平均分子量が通常3万~50万、好ましくは5万~20  
万の範囲にあり、MFRが通常0.01~100g/10  
分、好ましくは0.05~10g/10分の範囲にある。  
また本発明に係る分岐型ポリオレフィンの2番目の態様  
では、エチレンから導かれる繰り返し単位50~100  
モル%と、炭素原子数8~20の $\alpha$ -オレフィンから導  
かれる繰り返し単位0~50モル%とからなる場合は、  
流動の活性化エネルギー(Ea(KJ/mol))と $\alpha$   
-オレフィン含量(C(重量%))とが

C≥4.1重量%の場合:

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

$$\text{好ましくは } E_a \geq 0.425 \times C + 28.7$$

より好ましくは  $E_a \geq 0.528 \times C + 28.7$

C<4.1重量%の場合:

$$E_a \geq 30$$

$$\text{好ましくは } E_a \geq 35$$

$$\text{より好ましくは } E_a \geq 40$$

で示される関係を満たし、メルトテンション(MT  
(g))とメルトフローレート(MFR(g/10分))  
とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

$$10 \text{ 好ましくは } MT \leq 2.0 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たす。

【0028】上記のような分岐型ポリオレフィンの2番  
目の態様は、例えば(i)エチレンおよび炭素原子数8  
~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレ  
フィンから導かれる繰り返し単位と、(ii)エチレンから  
導かれる繰り返し単位を50~100モル%、炭素原子  
数3~20のオレフィンから導かれる繰り返し単位を  
50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が60  
0~3,500の範囲にあり、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメ  
20 チル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビ  
ニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位と  
からなる。

【0029】このビニル末端マクロモノマーは、ゲルバ  
ーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し  
た重量平均分子量(Mw)が、通常600~3,50  
0、好ましくは700~3500、より好ましくは80  
0~3500であり、Mw/Mn(Mnは数平均分子  
量)は、通常1.5以上4.0未満、好ましくは1.8以  
上3.8未満である。

30 【0030】またこのビニル末端マクロモノマーは、<sup>13</sup>  
C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個  
当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満であ  
り、より好ましくは0.05個未満である。このビニル  
末端マクロマーは、例えば後述するような遷移金属化合物  
(B)を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数8~  
20のオレフィンとを共重合またはエチレンを単独で重合  
させることにより製造することができる。

【0031】このような分岐型ポリオレフィンは、重量  
平均分子量が通常3万~50万、好ましくは5万~20  
40 万の範囲にあり、MFRが通常0.01~100g/10  
分、好ましくは0.05~10g/10分の範囲にある。

Eaが大きいということは分岐型ポリオレフィンの粘度  
の温度依存性が大きいことを意味し、Eaが大きい分岐  
型ポリオレフィンを押し出し成形するとダイス近傍では  
粘度が低いため容易に成形でき、その後冷やされると粘  
度が急上昇するので延伸されにくくなることから延伸ム  
ラができにくい。

【0032】また本発明に係る分岐型ポリオレフィン  
は、MTが低いことからドローダウン性(高速で引き取  
れる)がよく溶融状態で高速で引き取っても切断しにく

い。また本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、(i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(ii) 重量平均分子量が600～200,000、好ましくは1,000～100,000であって<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位とからなる。

【0033】上記繰り返し単位(i)と繰り返し単位(ii)とからなる分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、上記ビニル末端マクロモノマーとが共重合されてなる。ここで炭素原子数2～20のオレフィンとしては、例えばエチレンおよび上述した炭素原子数3～20のオレフィンが挙げられる。これらのなかでは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンから選ばれるものが好ましい。これらの炭素原子数2～20のオレフィンは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】また、ビニル末端マクロモノマーは、エチレンから導かれる繰り返し単位を主とする(共)重合体であり、エチレンから導かれる繰り返し単位が、通常50～100モル%、好ましくは55～100モル%、より好ましくは65～100モル%、最も好ましくは70～100モル%の割合で存在し、炭素原子数4～20のオレフィンから導かれる繰り返し単位は0～50モル%、好ましくは0～45モル%、より好ましくは0～35モル%、特に好ましくは0～30モル%の割合で存在することが望ましい。

【0035】炭素原子数4～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレンを除く上記と同様の直鎖状または分岐状のα-オレフィンおよび環状オレフィンが挙げられ、これらのなかでは、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンから選ばれるものが好ましい。このビニル末端マクロモノマーは、ゲルバーミエーショングロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)が、通常1,000～10,000、好ましくは1,500～9,000、より好ましくは2,000～8,000、さらに好ましくは2,500～7,000である。

【0036】またビニル末端マクロモノマーは、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満であり、より好ましくは0.05個未満である。さらにMw/Mn(Mnは数平均分子量)は、通常1.5以上4.0未満、好ましくは1.8以上3.8未満である。

【0037】ビニル末端マクロマーは、例えば後述するような遷移金属化合物(B)を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数4～20のオレフィンとを共重合または

エチレンを単独で重合させることにより製造することができる。この分岐型ポリオレフィンの3番目は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(i)と、上記のようなビニル末端マクロモノマー(ii)とが共重合されてなるポリオレフィンであり、重量平均分子量が通常30,000～10,000,000、好ましくは50,000～5,000,000の範囲にあり、Mw/Mnが通常1.5～2.0、好ましくは1.8～1.0、より好ましくは2～4の範囲にあり、かつ主鎖炭素原子1,000当たり側鎖が通常0.01～60本、好ましくは0.1～50本、より好ましくは1～40本、さらに好ましくは6～30本の割合で存在する。

【0038】本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、主鎖が炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの(共)重合体、好ましくは炭素原子数3～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを必須とする(共)重合体であり、側鎖がエチレン単独重合体であることが好ましい。次に、20 流動の活性化エネルギー、α-オレフィン含量、メルトテンションおよびメルトフローレートの測定法について説明する。

【0039】(流動の活性化エネルギー(Ea))レオメトリックス社製レオメーターRDS-IIを用い、貯蔵弾性率(G' (dyne/cm<sup>2</sup>))の角速度(ω (rad/秒))分散を測定した。サンプルホルダーは25mmのパラレルプレートを用い、サンプル厚みは約2mmとした。測定温度は140、170、200、230℃とし、各温度で0.04≤ω≤400の範囲でG'を測定した。測定点はω一桁当たり5点とした。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、2～25%の範囲で適宜選択した。測定後に140℃を基準温度として4つの温度条件のフローカーブを重ね合わせ、シフトファクターのアレニウス型プロットからEaを求めた。計算は、マイクロソフト社製表計算ソフトウェアExcel<sup>TM</sup>で作図して計算した。まず両対数で4つの測定温度で測定したデータを横軸ω、縦軸G'でプロットする。測定温度140℃のフローカーブに重なるように他の測定温度のフローカーブを横軸に沿ってシフトさせ、このときのシフト量をlog(aT)とする。測定温度(測定実温度を絶対温度で記述)の逆数に対してlog(aT)をプロットして、最小二乗法(線形近似)により傾きを求める。この時、相関係数R<sup>2</sup>が0.995以下ならば、フローカーブのシフトをやり直した。この傾きをAとする。

【0040】Ea = 2.303 × 8.314 × A × (-1) / 1000 (kJ/mol)

(2.303はln10、8.314は気体定数)

なお、長い分岐があると低ω領域で重ね合わせが悪いことがある。その場合には、ω≥10 rad/sec程度

よりも高領域で重なるようにシフトさせた。

( $\alpha$ -オレフィン含量)  $\alpha$ -オレフィン含量は $^{13}\text{C-NMR}$ により求めた。

【0041】(メルトテンション(MT))溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、共重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定機を行い、樹脂温度190°C、バレル径9.55mmφ、押し出し速度15mm/分、巻取り速度10~20m/分、ノズル径2.095mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行われる。

【0042】なお、MTの値が4程度以下の場合には、フルスケールレンジを5gとし、その場合には小数点以下2桁で表示し、MTの値が4~9程度の場合には、フルスケールレンジを10gとし、その場合には小数点以下1桁で表示し、MTの値が9~18程度の場合には、フルスケールレンジを20gとし、その場合には小数点以下1桁で表示した。

【0043】(メルトフローレート(MFR))ASTM D-1238に準拠し、190°C、2.16kg荷重の条件下測定した。

(数平均分子量( $M_n$ )、重量平均分子量( $M_w$ )、 $M_w/M_n$ )

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HTおよびTSKgel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、PEとして換算して求めた値である。

【0044】ピーク分離は東ソー社製解析装置SC8010を用い、以下のようにして行った。ピーク間の極小点を図より決定し、この点からベースラインに向け垂線を引き、それぞれのピークにおける $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、ピーク強度比を算出した。

(メチル分岐数、ヘキシル分岐数の測定) $^{13}\text{C-NMR}$ によりポリマー分子鎖中における1,000カーボン当たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子(株)社製Lambda 500型核磁気共鳴装置( $\text{H}:500\text{MHz}$ )を用いた。積算回数1万~3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク(29.97ppm)を用いた。直徑10mmの市販の

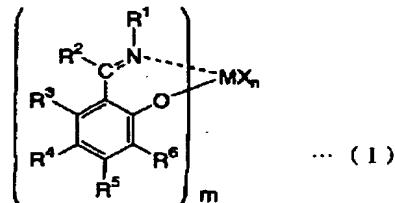
NMR測定石英ガラス管中に、試料250~400mgと和光純薬工業(株)社製特級 $\alpha$ -ジクロロベンゼン:ISOTEC社製ベンゼン-d6=5:1(体積比)の混合液3mlを入れ、120°Cにて加熱、均一分散させることにより行う。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は、化学に領域増刊141号 NMR一総説と実験ガイド[1]、132頁~133頁に準じて行う。1,000カーボン当たりのメチル分岐数は、5~45ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収(19.9ppm)の積分強度により算出する。1,000カーボン当たりのヘキシル(以上)分岐数は、32.2ppmに現れるメチレン( $C_6+3$ )の積分強度より算出する。

#### 【0045】製造方法

本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、例えば(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、(B)下記一般式(1)で表される遷移金属化合物と、

#### 【0046】

#### 【化3】



【0047】(C)(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合触媒を用いて製造することができる。

【0048】以下分岐型ポリオレフィンの製造に用いることができるオレフィン重合触媒を形成する各成分について説明する。

#### (A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

オレフィン重合触媒を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物(A)に制限はないが、それ自体公知のメタロセン化合物が挙げられる。例としてチタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のメタロセン化合物が挙げられ、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、これらは単一化合物であってもよく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複合化合物であってもよい。

【0049】本発明では、それ自体公知のメタロセン化合物の中でも、C2対称またはC1対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物を使用することが好ましい。

C<sub>2</sub>対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、rac-エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(2-フェニルインデニル))ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-アントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(2-エチル-4-フェニルインデニル))ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリドなど好ましい例として挙げられる。

【0050】C<sub>1</sub>対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、エチレン[2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げられる。

【0051】また、従来公知のメタロセン化合物の中で好ましく使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物も挙げられる。例えば(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

【0052】さらに従来公知のメタロセン化合物のなかで好ましく使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を2個有し、この2個の置換シクロペンタジエニル基が架橋されていないメタロセン化合物も挙げられる。例えばビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシリシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

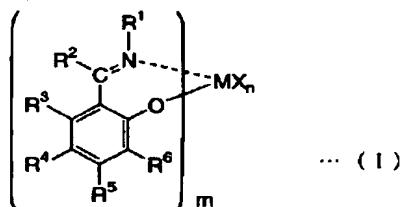
【0053】上記メタロセン化合物の中でより好ましい化合物は、置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物であり、特にチタンを中心金属とする置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物がさらに好ましい。このような遷移金属化合物(A)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0054】(B) 遷移金属化合物

オレフィン重合触媒を形成する遷移金属化合物(B)は、下記一般式(I)で表される化合物である。

## 【0055】

## 【化4】



【0056】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第4または5族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは周期表第4族の金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはジルコニウムである。

【0057】mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。R¹は脂肪族または脂環族炭化水素基を示す。具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、tert-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、1-エチルベンチル、1-メチルヘキシル、n-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、tert-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘptaデシル、n-オクタデシルなどの炭素原子数1～30の脂肪族炭化水素基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,2-ジメチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、アダマンチル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロベンチルメチル、シクロヘキシルメチルなどの炭素原子数3～30の脂環族炭化水素基が挙げられる。

【0058】R¹はCH₂R'で表される脂肪族もしくは脂環族炭化水素基、またはN原子と結合する炭素原子が脂環式骨格の一部として含まれている脂環族炭化水素基であることが好ましく、CH₂R'で表される脂肪族もしくは脂環族炭化水素基であることが特に好ましい。上記R'は脂肪族または脂環族炭化水素基であり、具体的には、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-メチルプロピル、イソブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、1-エチ

ルペンチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘptaデシルなどの炭素原子数1～29の脂肪族炭化水素基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数3～29の脂環族炭化水素基が挙げられる。これらの中で、R'は炭素原子数1～17の直鎖状の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

【0059】また、上記N原子と結合する炭素原子が脂環式骨格の一部として含まれている脂環族炭化水素基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,2-ジメチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、アダマンチルなどが好ましく挙げられ、シクロヘキシルがより好ましい。

【0060】R²～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0061】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、水素原子がハロゲンで置換された炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0062】これらのうち、特にメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素

原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基または炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基または炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0063】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ベンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

【0064】酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

【0065】窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどイミノ基；アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどのアミド基；アセトイミド、ベンズトイミドなどのイミド基；ニトロ基などが挙げられる。

【0066】イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-

トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基；フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどのアリールチオ基などが挙げられる。

【0067】R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示す。R<sup>6</sup>として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、チオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基など挙げられる。

【0068】R<sup>6</sup>として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ベンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル、ジメチル(ベンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0069】本発明では、R<sup>6</sup>としては特に、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の分岐状アルキル基；これらの分岐状アルキル基の水素原子を炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基(クミル基など)；アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基であることが好ましく、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0070】 $R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。nは、Mの値数を満たす数であり、具体的には2~4の整数であり、好ましくは2である。

【0071】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0072】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1~20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0073】酸素含有基は、基中に酸素原子を1~5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

【0074】イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1~5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオルベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジル

スルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

【0075】窒素含有基は、基中に窒素原子を1~5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシリルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0076】ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1~5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えばBR<sub>n</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）などが挙げられる。アルミニウム含有基として具体的には、例えばAlR<sub>3</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）などが挙げられる。

【0077】リン含有基は、基中にリン原子を1~5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばトリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシリルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0078】ハロゲン含有基として具体的には、例えばPF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>などのフッ素含有基、ClO<sub>4</sub>、SbCl<sub>6</sub>などの塩素含有基、IO<sub>3</sub>などのヨウ素含有基などが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基は、ヘテロ原子を1個以上含有する環構造を基中に有する基であり、ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素が挙げられる。環構造としては、3ないし18員環、好ましくは4ないし7員環、より好ましくは5ないし6員環のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基として具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0079】ケイ素含有基として具体的には、例えばフェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘ

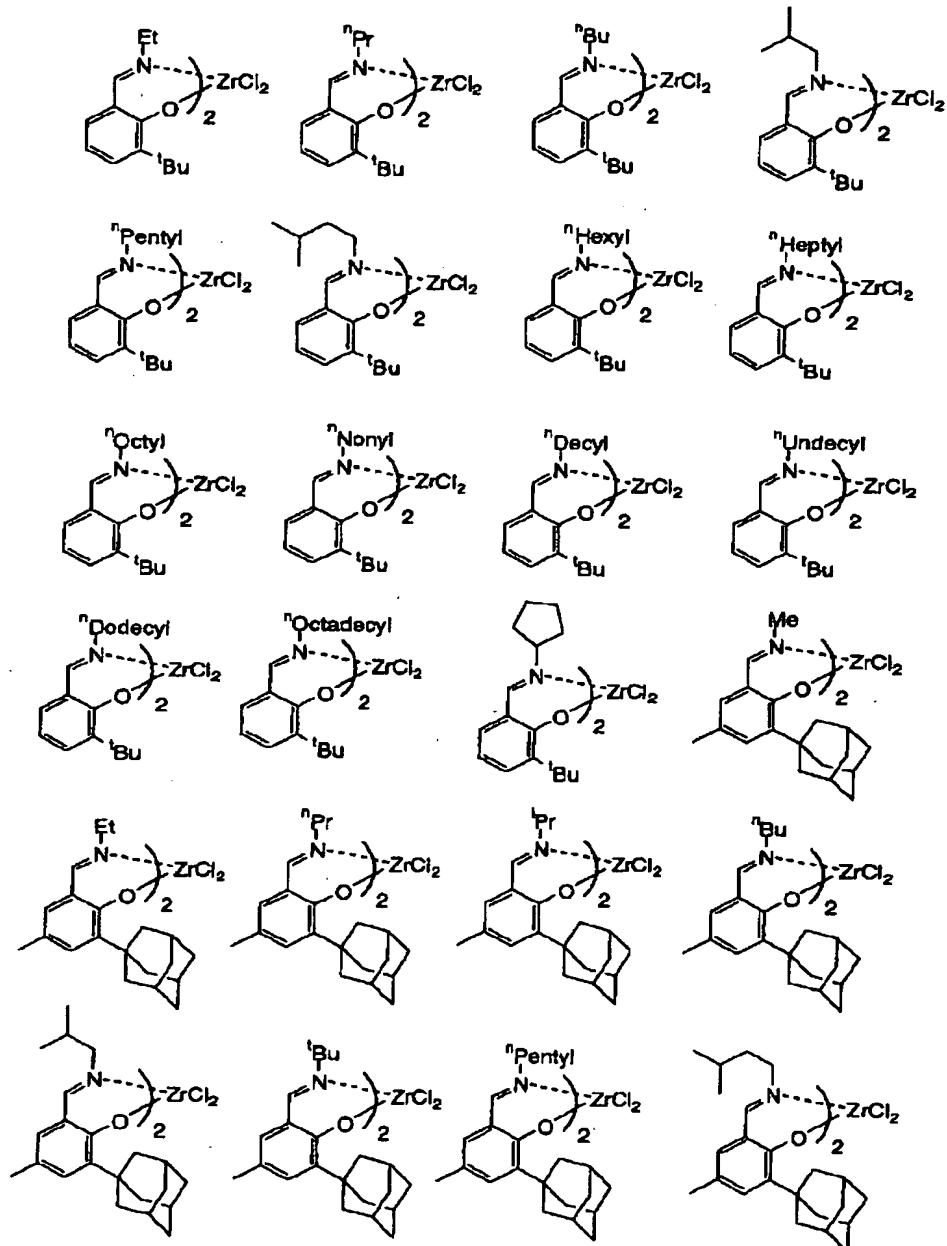
キシリルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0080】ゲルマニウム含有基として具体的には、前

記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。以下に、上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

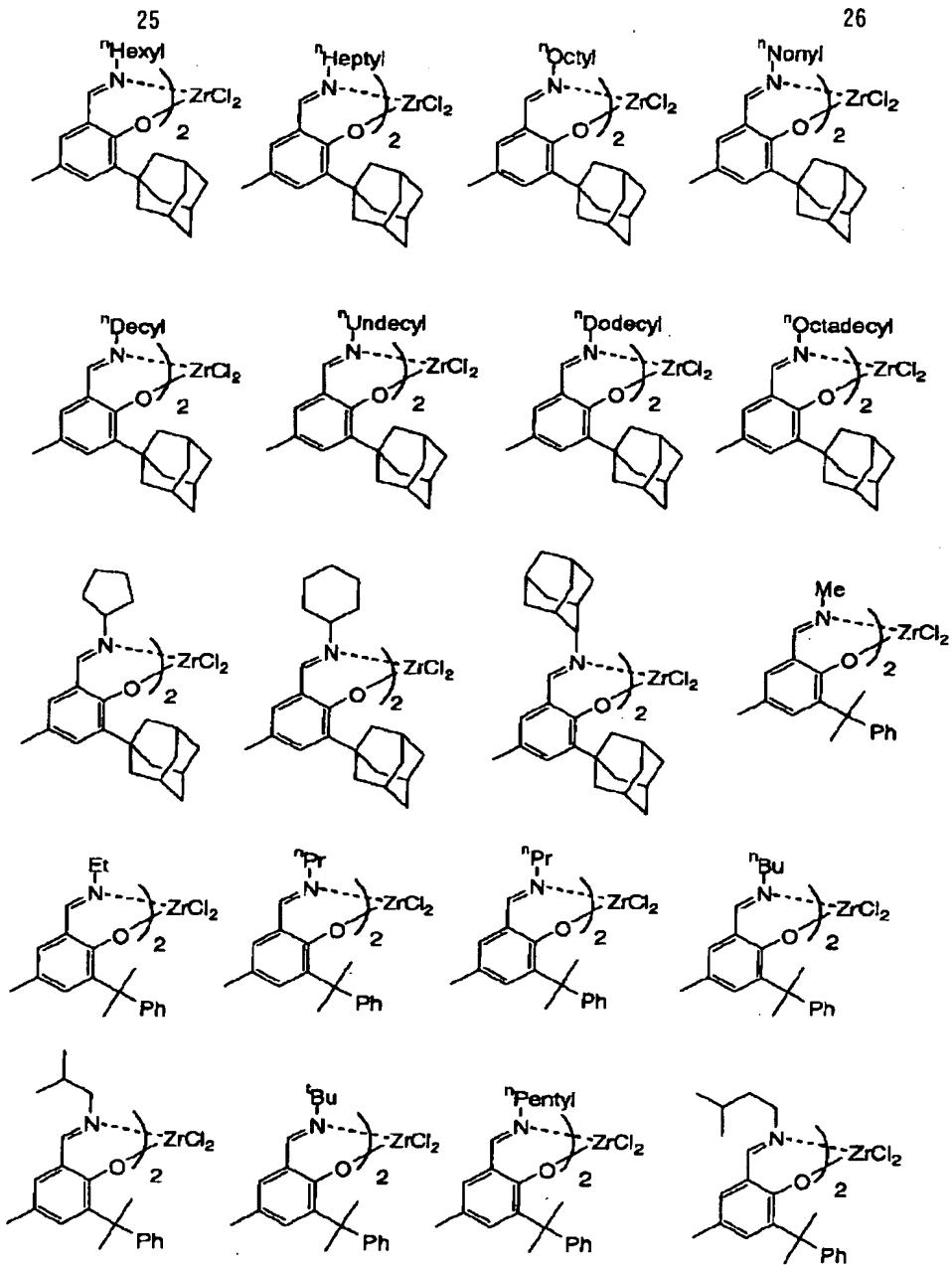
【0081】

【化5】



【0082】

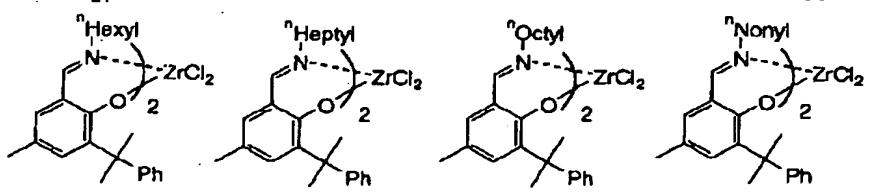
【化6】



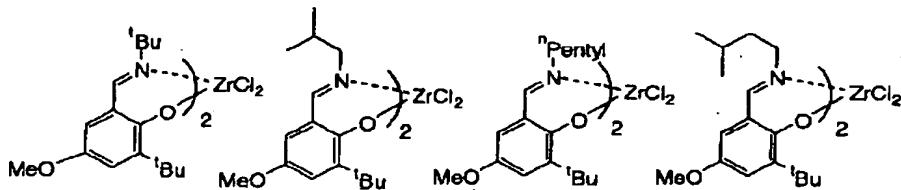
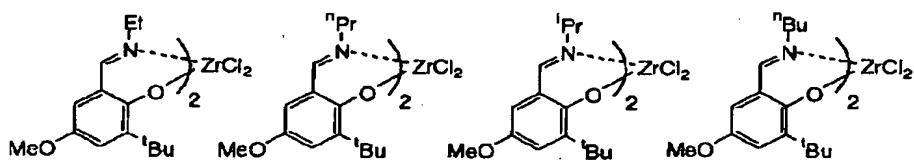
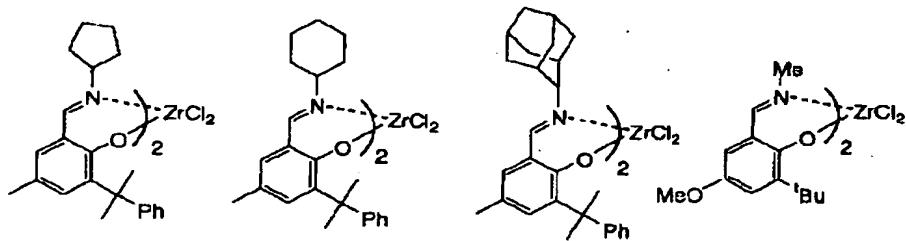
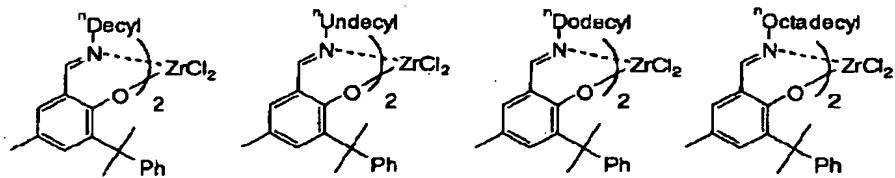
【0083】

【化7】

27



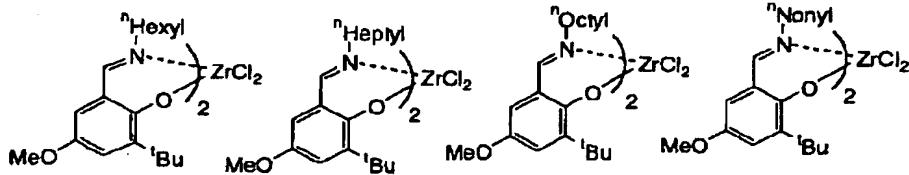
28



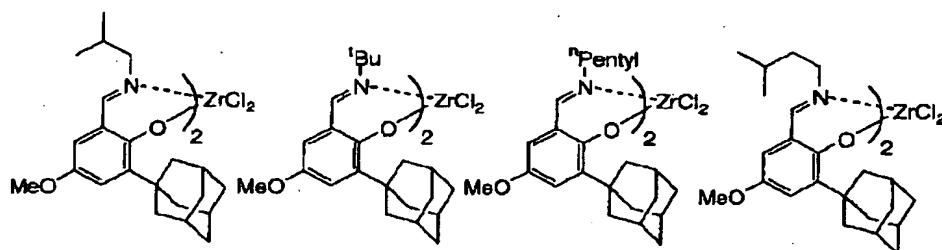
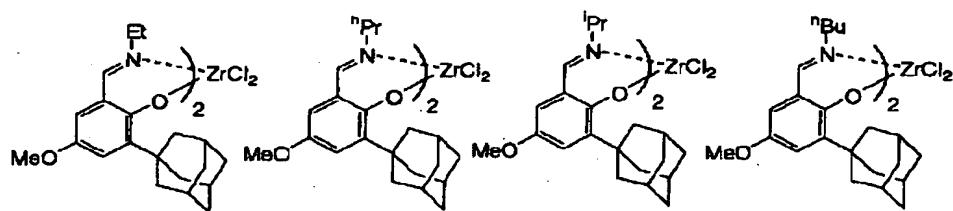
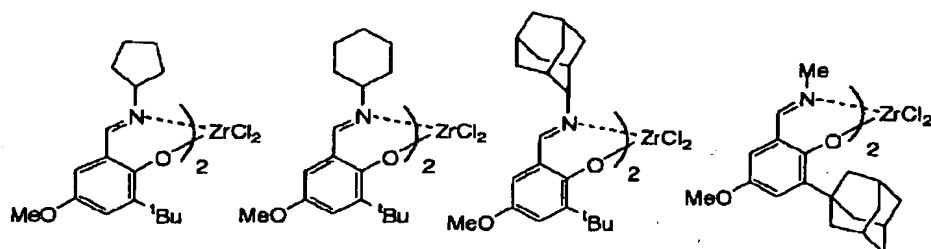
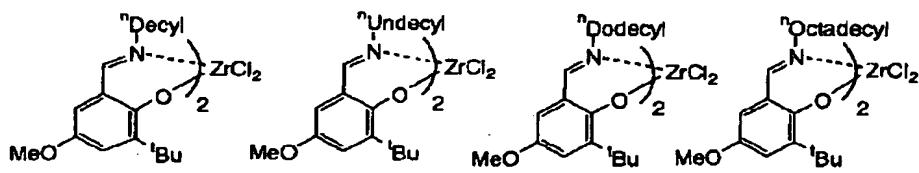
【0084】

【化8】

29

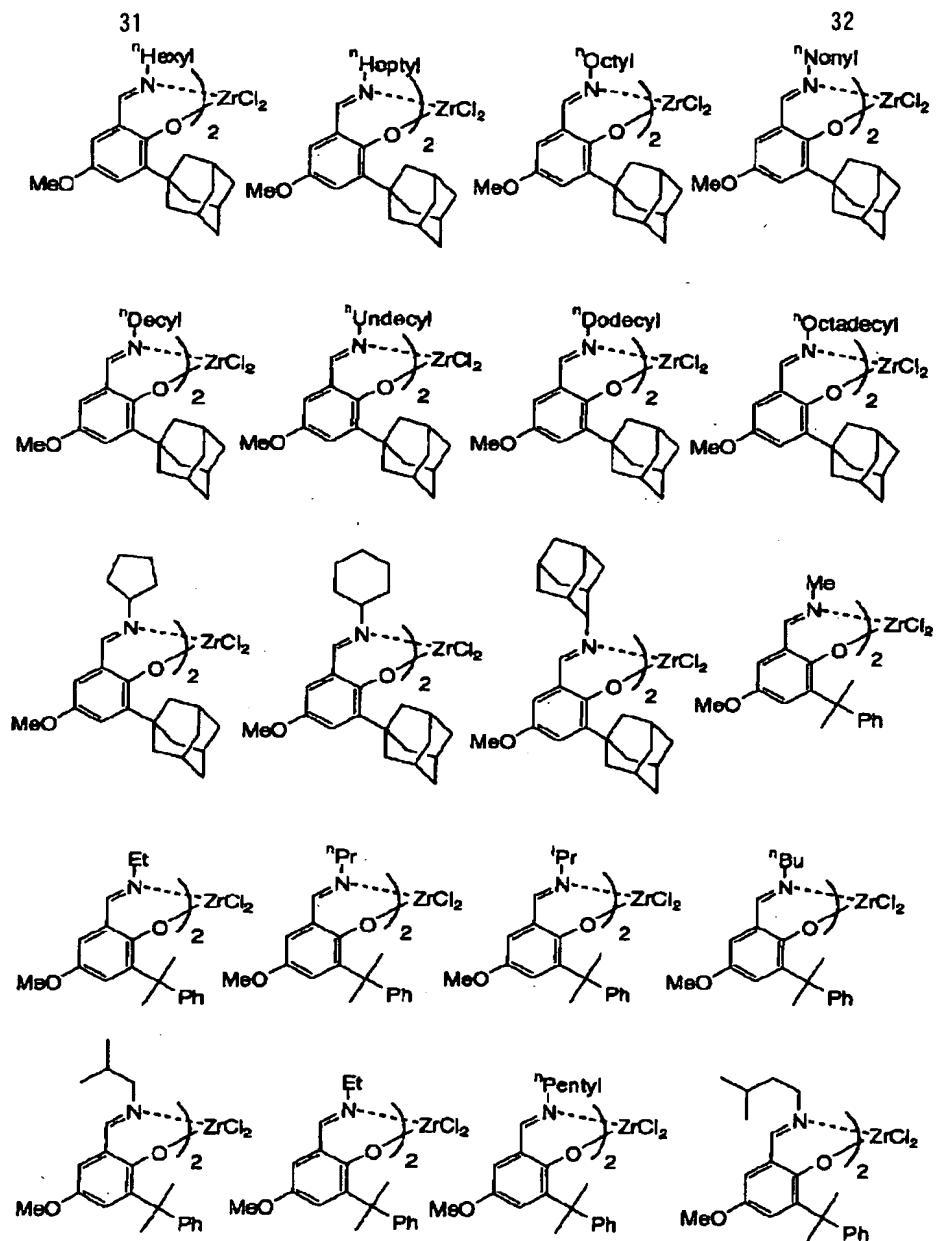


30



【0085】

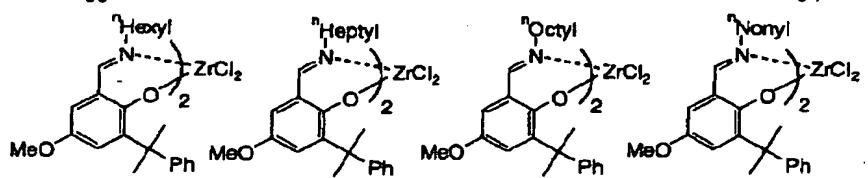
【化9】



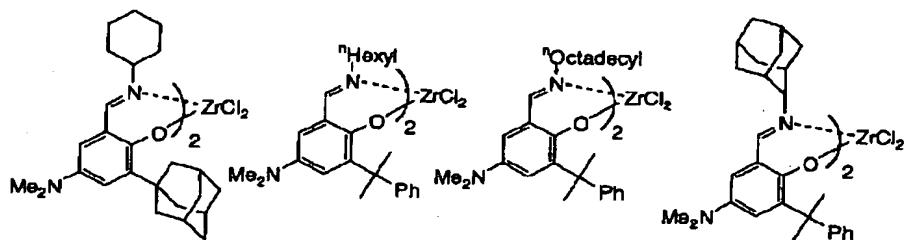
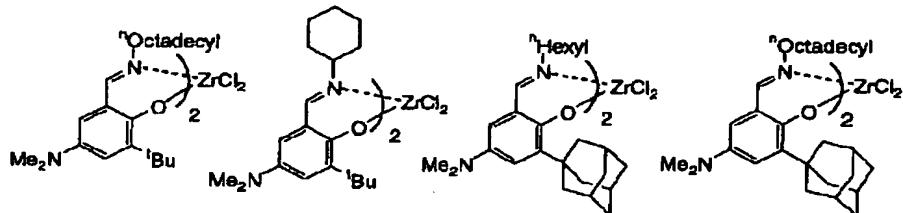
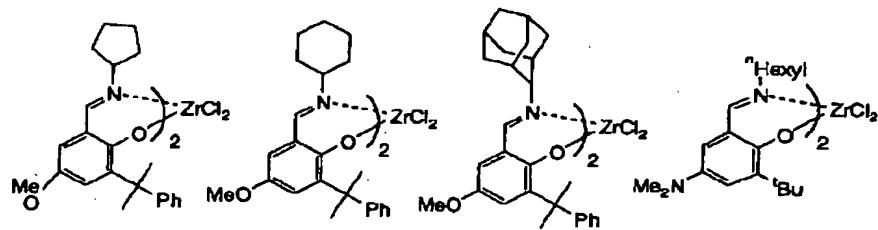
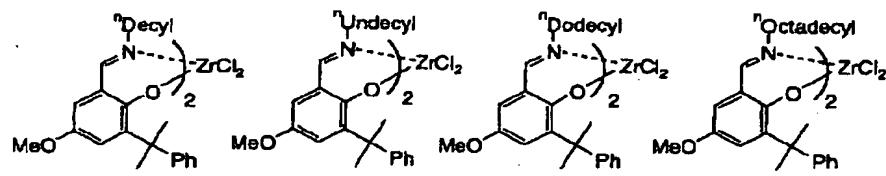
【0086】

【化10】

33

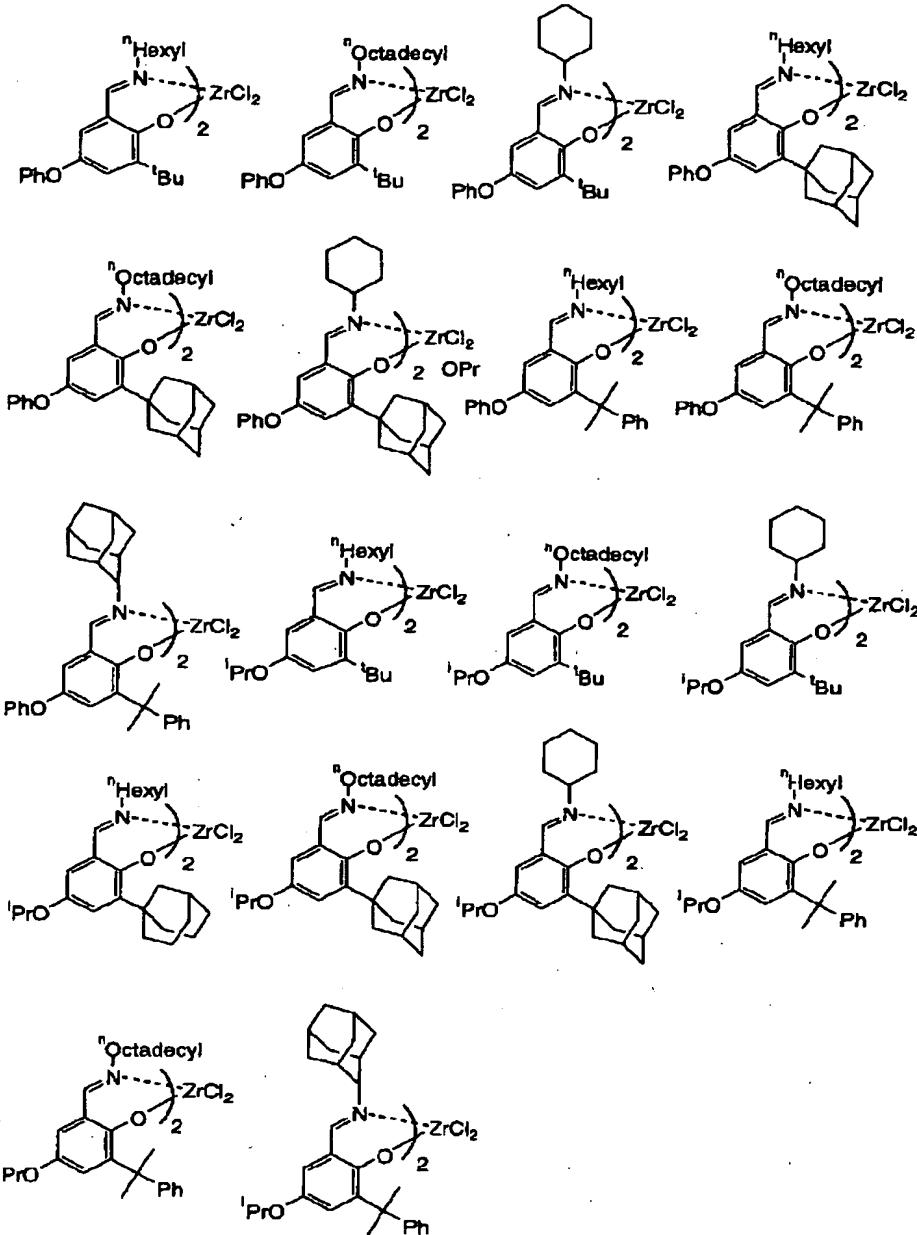


34



【0087】

【化11】



【0088】なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、nPrはn-プロピル基を、iPrはイソプロピル基を、nBuはn-ブチル基を、tBuはt-ブチル基を、nPentylはn-ペンチル基を、nHexylはn-ヘキシル基を、nHeptylはn-ヘプチル基を、nOctylはn-オクチル基を、nNonylはn-ノニル基を、nDecylはn-デシル基を、nUndecylはn-ウンデシル基を、nDodecylはn-ドデシル基を、nOctadecylはn-オクタデシル基を、Phはフェニル基を示す。

【0089】また上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウムなどのジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。このような前記一般式(1)で表される遷移金属化合物(B)の製造方法は、特に限定されることなく、例えば以下のようにして製造することができる。

【0090】まず、前記一般式(1)で表される遷移金属化合物を合成したときに配位子となる化合物(以下「配位子前駆体」という。)は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 $R^1-NH_2$ の第1級アミン類化合物( $R^1$ は前記一般式(1)における定義と同じである。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。

【0091】具体的には、まず両方の化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~48時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が良好な収率で得られる。

【0092】配位子前駆体を合成する際、触媒として、

蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。次に、こうして得られた配位子前駆体と、 $M X_k$  ( $M$ および $X$ は、上記一般式(1)中の $M$ および $X$ と同義であり、 $k$ は $M$ の原子価を満たす数である。)で表される金属化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。

【0093】具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化合物等の金属化合物と低温下で混合し、-78℃ないし室温、もしくは還流条件下で、約1~48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましい。

【0094】また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。さらに、合成した遷移金属化合物中の金属 $M$ を、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ のいずれかが水素原子である場合には、合成の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することができる。

【0095】このようにして得られた遷移金属化合物(B)は、単離せず、配位子前駆体と遷移金属 $M$ 含有化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。以上のような、前記一般式(1)で表される遷移金属化合物(B)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### (C-1) 有機金属化合物

有機金属化合物(C-1)として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

#### 【0096】

(C-1a) 一般式  $R^1 A I (OR^b)_m H_n X_p$

(式中、 $R^1$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

#### 【0097】(C-1b) 一般式 $M^2 A I R^1$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^1$ は炭素原

子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

#### (C-1c) 一般式 $R^1 R^b M^3$

(式中、 $R^1$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$ は $Mg$ 、 $Zn$ またはCdである。)で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

10 【0098】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

#### 一般式 $R^1 A I (OR^b)_m$

(式中、 $R^1$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物。

#### 一般式 $R^1 A I X_m$

(式中、 $R^1$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は

20 好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

#### 一般式 $R^1 A I H_m$

(式中、 $R^1$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

#### 一般式 $R^1 A I (OR^b)_m X$

(式中、 $R^1$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

30 【0099】(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分歧鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニ

40 ルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分歧鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニ

50 ム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニ

ニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；(i-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)<sub>z</sub>AI, (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub> (式中、x、y、zは正の数であり、z≥2xである。)などで表されるトリイソブチルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R'<sub>2.5</sub>A<sub>1</sub>(OR')<sub>0.5</sub>などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0100】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AI-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AI-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>などを挙げることができる。前記(C-1b)に属する化合物としては、L<sub>i</sub>AI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、L<sub>i</sub>AI(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>などを挙げることができる。

【0101】またその他にも、(C-1)有機金属化合物と

しては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、ブロピルマグネシウムブロミド、ブロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

10 【0102】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。(C-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0103】(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物  
有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0104】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

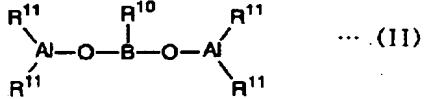
50 【0105】これらのうち、トリアルキルアルミニウ

ム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など。）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0106】またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【0107】

【化12】



【0108】式中、R<sup>10</sup>は炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。R<sup>11</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0109】R<sup>10</sup>-B-(OH)<sub>2</sub> … (III)

（式中、R<sup>10</sup>は前記と同じ基を示す。）

前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-ブロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ベンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェ

ニルボロン酸、ベンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0110】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0111】上記のような(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

#### (C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

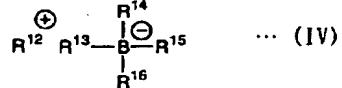
遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-3)（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-17900号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0112】具体的には、ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0113】イオン性化合物としては、例えば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

【0114】

【化13】



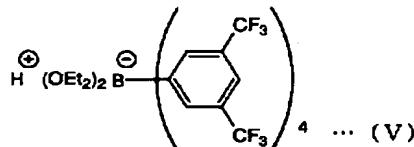
【0115】式中、R<sup>12</sup>～R<sup>16</sup>としては、H<sup>+</sup>、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。R<sup>13</sup>～R<sup>16</sup>は、互いに同一でも異なつ

ていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0116】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0117】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。R<sup>12</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0118】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)ア



【0122】(式中、E tはエチル基を示す。)ボラン化合物として具体的には、例えばデカボラン(1-4)；ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライド)ドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイド

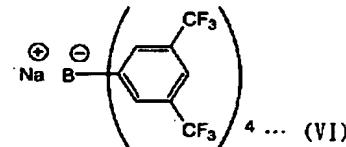
ンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0119】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(i-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0120】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムベンタフェニルシクロベンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムベンタフェニルシクロベンタジエニル錯体、下記式(V)または(VI)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0121】

【化14】



ライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0123】カルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン(1-4)、1,3-ジカルバノナボラン(1-3)、6,9-ジカルバデカボラン(1-4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(1-3)、2,7-ジカルバウンデカボラン(1-3)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、

トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレー  
ト、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレ  
ト、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリ  
ル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニ  
ウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチ  
ル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ  
(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(1  
2)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカ  
ボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-  
ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)  
アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、  
トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-  
メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチ  
ル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-  
ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニ  
ウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウン  
デカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカ  
ハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレー  
ト、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライ  
ド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレー  
ト、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライ  
ド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニ  
オンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハ  
イドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩  
(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカ  
ハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩  
(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカ  
ハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバル  
ト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウ  
ンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)  
ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビ  
ス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレ  
ト)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビ  
ス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレ  
ト)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビ  
ス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウン  
デカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモ  
ニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカ  
ルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブ  
チル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライ  
ド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(II  
I)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウ  
ンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロ  
ム酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]  
ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレ  
ト)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アン  
モニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウン  
デカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブ  
チル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-

カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金  
属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0124】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタ  
ン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、  
バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンか  
ら選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。  
具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ  
素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリ  
コノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデ  
ン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モ  
リブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステ  
ン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リ  
ンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジ  
ン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノ  
モリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングス  
テン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の  
塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的に  
は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セ  
シウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スト  
ロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩  
等との有機塩が使用できる。

【0125】上記のような(C-3)イオン化イオン性化合  
物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられ  
る。オレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合物(A)  
と、上記遷移金属化合物(B)と、(C-1)有機金属化合  
物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イ  
オン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化  
合物(C)とともに、必要に応じて下記のような担体  
(D)を用いることができる。

#### 30 【0126】(D) 担体

担体(D)は、無機または有機の化合物であって、顆粒  
状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物  
としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物  
またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化  
物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物、  
例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、  
40  $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ などを使用  
することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。

【0127】なお、上記無機酸化物は、少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、  
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸  
塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差  
支ない。このような多孔質酸化物は、種類および製法に  
よりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる  
担体は、粒径が10~300μm、好ましくは20~2

$100 \mu\text{m}$  であって、比表面積が  $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 700^\circ\text{C}$  で焼成して使用される。

【0128】無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$  等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0129】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$  型、 $\text{CdI}_2$  型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ペントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0130】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  以上とのものが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$  のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ボロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径  $20 \sim 3 \times 10^4 \text{ \AA}$  の範囲について測定される。

【0131】半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。

【0132】化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の  $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$  などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

- 10 【0133】イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用して、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターフレーチョンという。インターフレーチョンするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$  などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti(OOR)}_4$ 、 $\text{Zr(OOR)}_4$ 、 $\text{PO(OOR)}_3$ 、 $\text{B(OOR)}_3$  などの金属アルコキシド ( $\text{R}$  は炭化水素基など)、 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOC}_3)_6]^{+}$  などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。
- 20 【0134】また、これらの化合物をインターフレーチョンする際に、 $\text{Si(OOR)}_4$ 、 $\text{Al(OOR)}_3$ 、 $\text{Ge(OOR)}_4$  などの金属アルコキシド ( $\text{R}$  は炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$  などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーレーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターフレーチョンした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

- 30 【0135】粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ベクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。
- 40 【0136】有機化合物としては、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数  $2 \sim 14$  の  $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、ステレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

- 50 【0137】オレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合

物(A) (成分(A))、上記遷移金属化合物(B) (成分(B))、上記有機金属化合物(C-1)、上記有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)および上記イオン化イオン性化合物(C-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(C) (成分(C))、必要に応じて上記担体(D)と共に、さらに必要に応じて下記のような特定の有機化合物成分(E)を含むこともできる。

**【0138】(E) 有機化合物成分**

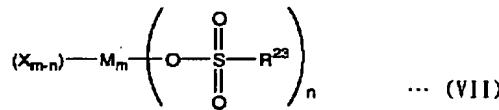
有機化合物成分(E)は、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で必要に応じて使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物、スルホン酸塩などが挙げられる。

**【0139】アルコール類およびフェノール性化合物**としては、通常、 $R^{21}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 $R^{21}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。アルコール類としては、 $R^{21}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha$ 、 $\alpha'$ -位が炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

**【0140】カルボン酸**としては、通常、 $R^{22}-COO$  Hで表されるものが使用される。 $R^{22}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。リン化合物としては、P-O-H結合を有するリン酸類、P-OR、P=O結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。スルホン酸塩としては、下記一般式(VII)で表されるものが使用される。

**【0141】**

**【化15】**



**【0142】**式中、Mは周期表第1～14族の元素を示す。 $R^{23}$ は水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。

**【0143】**mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

**重合**

本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することにより上述したような分岐型ポリオレフィンを得る。図1に本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

**【0144】**重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のようない方法が例示される。

(1) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分(C)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

20 (7) 成分(A)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)と(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(9) 成分(A)と成分(B)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

**【0145】**上記(1)～(8)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触させていてよい。成分(C)が担体(D)に担持されている上記(4)～(7)(8)(9)の各方法においては、必要に応じて担体(D)に担持されていない成分(C)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(C)は、同一でも異なっていてもよい。

**【0146】**また、上記担体(D)に成分(A)および成分(C)が担持された固体触媒成分、担体(D)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、担体(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持させていてもよい。

**【0147】**重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロオク坦、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン

化炭化水素またはこれらの混合物などが挙げられ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0148】上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 0.5$ モルになるような量で用いられ、成分(B)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。また、成分(A)および成分(B)は、成分(B)と成分(A)とのモル比(B/A)が、通常 $0.00001 \sim 100$ 、好ましくは $0.0005 \sim 10$ 、さらに好ましくは $0.000075 \sim 1$ 、より好ましくは $0.0001 \sim 0.5$ となるような量で用いられる。

【0149】成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比(C-1/M)が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。

成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)および成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比(C-2/M)が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。

【0150】成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)および成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比(C-3/M)が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。成分(E)が用いられる場合は、成分(E)は、成分(C)が成分(C-1)の場合には、モル比(E/C-1)が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で、成分(C)が成分(C-2)の場合には、モル比(E/C-2)が通常 $0.001 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で、成分(C)が成分(C-3)の場合には、モル比(E/C-3)が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

【0151】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ ℃、好ましくは $0 \sim 170$ ℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 9.8 \text{ MPa}$  ( $100 \text{ kg/cm}^2$ )、好ましくは常圧 $\sim 4.9 \text{ MPa}$  ( $50 \text{ kg/cm}^2$ ) の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。得られる分岐型ポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(C)の違いにより調節することもできる。

【0152】重合に用いられるオレフィンとしては、上述したような炭素原子数 $2 \sim 20$ のオレフィンが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では上記遷移金属化合物(A)および遷移金属化合物(B)を含むオレ

フィン重合触媒の存在下に1種の反応条件でオレフィンの重合を行うことにより分岐状ポリオレフィンを製造することができ、また上記オレフィン重合触媒の存在下に少なくとも2種の反応条件でオレフィンの重合を行うことにより分岐状ポリオレフィンを製造することもできる。

【0153】遷移金属化合物(A)および遷移金属化合物(B)を含むオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンの重合を行うと、遷移金属化合物(B)により上記ビニル末端マクロマーが製造され、遷移金属化合物(A)によりオレフィンとビニル末端マクロマーとが共重合されて分岐状ポリオレフィンが製造されるものと考えられる。

【0154】遷移金属化合物(A)は、分子量の大きな重合体を製造することができ、ビニル末端マクロマーを成長するポリマー鎖に組み入れることができる。遷移金属化合物(B)は、比較的分子量の小さな重合体を製造する傾向にあり、ビニル末端マクロマーを成長するポリマー鎖に組み入れない。また遷移金属化合物(B)は、メチル分岐の極めて少ないポリエチレンを製造することができ、エチレンを含むオレフィンを重合した場合に、エチレンを選択的に重合する傾向がある。

【0155】本発明では分岐状ポリオレフィンの製造は、反応条件の異なる2段以上に分けて連続的に行うことが好ましく、1段の重合器で少なくとも2種類の反応条件での重合を連続的に行なうことが好ましい。少なくとも2種類の反応条件で重合を連続的に行なう際には、遷移金属化合物(B)によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物(A)によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合(以下「重合B」ということがある。)と、遷移金属化合物(A)によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物(B)によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合(以下「重合A」ということがある。)とが含まれることが好ましい。この際、重合Bが重合Aの前に行われる方が好ましい。

【0156】このように重合Bと重合Aとが含まれる条件で重合を行うと、高い収率で分岐型ポリオレフィンを製造することができ、この際、重合Bが重合Aの前に行われる場合に収率よく分岐型ポリオレフィンを製造することができる。さらに、重合B終了後、析出した重合体を重合溶媒に溶解させるか、または重合時に重合溶媒に溶解している重合体を析出させないように高温で保持し、次いで重合Aを行なうことがより好ましい。

【0157】このようにして重合を行なうと上記ビニル末端マクロモノマーが重合溶媒中により均質に分散するので、より収率よく分岐型ポリオレフィンを製造することができる。遷移金属化合物(B)によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物(A)によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物(A)によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物

(B) によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれる分岐型ポリオレフィンの製造方法としては以下のようなものが挙げられる。

(1) 遷移金属化合物 (A)、遷移金属化合物 (B) および成分 (C) の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (前段) させた後に、プロピレン単独またはプロピレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (後段) させる。この際、前段においては遷移金属化合物 (B) によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物 (A) によって生成する重合体の収量を上回り、かつ、後段においては遷移金属化合物 (A) によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物 (B) によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比 (B/A) とする。具体的には遷移金属化合物 (B) と遷移金属化合物 (A) とのモル比 (B/A) を  $1/1 \sim 1/1000$ 、好ましくは  $1/10 \sim 1/500$  とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

(2) 遷移金属化合物 (B) および成分 (C) の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (前段) させた後に遷移金属化合物 (A) を加え、次いで、プロピレン単独またはプロピレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (後段) させる。この際、後段においては遷移金属化合物 (A) によって生成する重合体の収量が (B) によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比 (B/A) とする。具体的には遷移金属化合物 (B) と遷移金属化合物 (A) とのモル比 (B/A) を  $1/1 \sim 1/1000$ 、好ましくは  $1/10 \sim 1/500$  とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

(3) 前述の遷移金属化合物 (B) および成分 (C) の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (前段) させた後に、生成スラリーの一部を採取して後段の重合溶媒で希釈して溶解させて遷移金属化合物 (A) を加える。次いで、エチレン単独またはエチレンが主となる組成で 2 種以上のオレフィンを重合 (後段) させる。この際、後段においては遷移金属化合物 (A) によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物 (B) によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比 (B/A) とする。具体的には遷移金属化合物 (B) と遷移金属化合物 (A) とのモル比 (B/A) を  $1/1 \sim 1/1000$ 、好ましくは  $1/10 \sim 1/500$  とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

【0158】なお、各段における各遷移金属化合物による収量は、遷移金属化合物 (A) のみを含まない、または遷移金属化合物 (B) のみを含まないこと以外は上記

と同じ条件での重合を行うことによって算出することができる。上記のようにしてオレフィンを重合することにより本発明に係る分岐型ポリオレフィンが得られるが、得られたポリマーにビニル末端マクロモノマーが共重合されているかどうかの判定は、例えば以下のようない方法により行うことができる。

(1) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーの  $M_w$  が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーの  $M_w$  よりも高い。

10 (2) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーについて  $^{13}C-NMR$  で測定したヘキシル以上の長さの炭素原子が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーについて  $^{13}C-NMR$  で測定したヘキシル以上の長さの炭素原子よりも多い。

(3) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーの融点 ( $T_m$ ) が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーの  $T_m$  よりも  $1^{\circ}\text{C}$  以上低い。

(4) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーの特定の温度での特定の溶媒に対する溶解度が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーと前記重合時に存在していた量と同量のビニル末端マクロモノマーとの混合物との溶解度に比べて変化している。

20 (5) 溶融粘度、溶融張力などのポリマーの溶融物性が、ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーと、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーとの比較で異なっている。

【0159】これらの判定方法の中では、(1) ないし (3) の方法で判定することが好ましい。なお、前記 (2) に記載の  $^{13}C-NMR$  で測定したヘキシル以上の長さの炭素原子は例えば上述した方法で算出する。また、前記 (3) に記載の融点 ( $T_m$ ) は、例えば以下の 30 ようにして測定する。

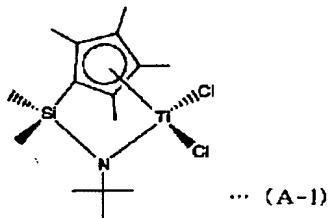
(融点 ( $T_m$ ) の測定) 示差走査型熱量計 (DSC) の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点 ( $T_m$ ) とする。測定は、試料をアルミバンに詰め、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $200^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、 $200^{\circ}\text{C}$  で 5 分間保持した後、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $-150^{\circ}\text{C}$  まで降温し、次いで  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で昇温する際の、すなわち  $2nd$  ランの吸熱曲線より求める。

【0160】

【発明の効果】本発明に係る分岐状ポリオレフィンは、成形性および機械的強度に優れる。本発明に係る分岐状

ポリオレフィンは、粘度の温度依存性が大きいので樹脂温度が高いダイス近傍では粘度が低いため容易に伸びられる。一方、ダイス近傍から離れると樹脂温度が下がることで急激に粘度が上昇し、多少温度ムラがあつてもダイス近傍との粘度比が大きいのでダイスから離れた部分では温度ムラを反映したような延伸はされずに、結果として延伸ムラが無いフィルムなどが製造可能である。また本発明に係る分岐状ポリオレフィンは、メルトテンションが低いことから、延伸しても歪み硬化しにくい。よってドローダウンし易いので、高速で引き取ることが可能である。

**【0161】** 本発明に係る分岐状ポリオレフィンの製造方法は、上記のような特性を有する分岐状ポリオレフィンを効率よく製造することができる。



#### 【0165】

**【実施例1】** [重合] 充分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製重合器に精製トルエン750mlを加えて、エチレンを100リットル/hの流量で20分間流通させた。次いで50℃に昇温し、東ソー・アクゾー社の市販のメチルアルミニオキサン（以下「MAO-1」ともいう。）40mmolを加えた。さらに、遷移金属化合物（A-1）0.3mmolと遷移金属化合物（B-1）0.015mmolとを加えた。攪拌下に50℃でエチレンを100リットル/hの流量で10分間流通させることによって重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール2リットルとアセトン2リットルの混合液中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。濾別したポリマーは1リットルのメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー（1-a）の収量は21.2gであった。

**【0166】** [測定試料の調整] 得られたポリマーに耐熱安定剤としてIrganox1076<sup>TM</sup>（チバヌベシャリティケミカルズ社製）0.1重量%、Irgafos168<sup>TM</sup>（チバヌベシャリティケミカルズ社製）0.1重量%を加え、東洋精機製作所製ラボプラスミルを用い、樹脂温度180℃、回転数50r.p.m.で5分間溶融混練した。さらに、このポリマーを厚さ2mmの金型に入れ、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予熱温度190℃、予熱時間5分間、加熱温度190℃、加熱時間2分間、加熱圧力100kg/cm<sup>2</sup>、冷却温度20℃、冷却時間5分間、冷却圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件下でプレス成形

10

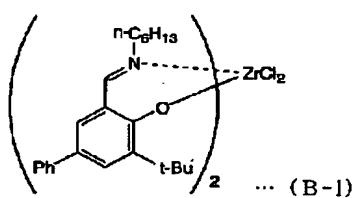
#### 【0162】

**【実施例】** 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0163】** なお、下記実施例および比較例においては、遷移金属化合物として下記式（A-1）で表される化合物（遷移金属化合物（A-1））および下記式（B-1）で表される化合物（遷移金属化合物（B-1））を使用した。

#### 【0164】

#### 【化16】



した。このようにして厚さ2mmのシート状試料を作成した。

**【0167】** [ポリマー（1-a）の分析] 得られたポリマー（1-a）をGPCで分析したところ、2つのピークが検出された。ピーク分離したGPCチャートを図2に示した。1つは、Mwが7.3万であり、Mw/Mnが2.8でピーク強度比は66.3%であり、もう1つは、Mwが2,000であり、Mw/Mnが1.7でピーク強度比は33.7%であった。得られたポリマーのMFR、MT、Eaを表1に示す。

30

**【0168】** [長鎖分岐の有無の判定] 前述のようにポリマー（1-a）でGPCにより検出されたピークのうちの一方は、Mwが7.3万であった。これは、後述する比較例2で得られたポリマー（1-c）に相当するマクロモノマーが遷移金属化合物（B-1）によって共重合されたため、後述する比較例1で得られたポリマー（1-b）のMwよりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー（1-a）は、Mwが2,000でメチル分岐がほとんどない（検出限界以下の）側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。なお、ポリマー（1-b）とポリマー（1-c）との収量比でみた場合には、ポリマー（1-a）は低分子量体の比率が高いはずであるのにポリマー（1-a）のGPCのピーク強度比は高分子量体の方が大きいこともポリマー（1-a）が分岐型ポリマーであることを示唆している。

40

#### 【0169】

**【比較例1】** 遷移金属化合物（B-1）を添加しなかったこと以外は実施例1の【重合】と同様にしてポリマー（1-b）を得た。収量は15.6g、Mwは5.6万、M

50

w/Mnは4.2であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。

#### 【0170】

【比較例2】遷移金属化合物(A-1)を加えなかったこと以外は実施例1の【重合】と同様にしてポリマー(1-c)を得た。収量は42.4gであり、Mwは2,000であり、Mw/Mnは2.1であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、メチル分岐は検出されなかった。

#### 【0171】

【比較例3】三井化学株式会社より市販されている気相重合法によるエチレン・1-ヘキセン共重合体(商品名:エボリュー SP2040)のMFR、MT、Eaを表1に示す。このエチレン・1-ヘキセン共重合体は、MTとMFRとが $MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$ で示される関係を満たすものの、Eaに関しては $Ea \geq 0.385 \times C + 28.7$ の要件から外れている。このことから、長鎖分岐を含有しない一次構造であると推定される。

#### 【0172】

【比較例4】ダウ・ケミカル・カンパニーより市販されている溶液重合法によるエチレン・1-オクテン共重合体(商品名:アフィニティーPL1845)のMFR、MT、Eaを表1に示す。このエチレン・1-オクテン共重合体は、Eaに関しては $Ea \geq 0.385 \times C + 28.7$ の要件を満たすものの、MTとMFRとが $MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$ で示される関係を満たさない。このことから、絡み合い点間分子量の2倍程度以上長さの長鎖分岐を有する一次構造であると推定される。

#### 【0173】

【実施例2】【重合】充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製重合器に精製トルエン250mlを加えて、エチレンを100リットル/hの流量で20分間流通させた。次いで50℃に昇温し、アルベマール社製メチルアルミニオキサンのトルエン溶液から40℃でトルエンを減圧蒸留した後、脱水トルエンを加えて再びトルエン溶液としたメチルアルミニオキサン(以下「MAO-2」ともいう。)1.25mmolを加えた。さらに、遷移金属化合物(A-1)0.005mmolと遷移金属化合物(B-1)0.00025mmolとを加えた。攪拌下に50℃でエチレンを100リットル/hの流量で5分間流通させることによって重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール1リットル中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。漉別したポリマーは1リットルのメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー(2-a)の収量は0.65gであった。

#### 【0174】【ポリマー(2-a)の分析】得られたポリ

マー(2-a)をDSCで分析したところ、Tmは130℃であった。また、GPCで分析したところ、2つのピークが検出された。1つは、Mwが18万、Mw/Mnが2.4でピーク強度比は64%、もう1つは、Mwが8,000、Mw/Mnが2.0でピーク強度比は36%であった。

【0175】【長鎖分岐の有無の判定】前述のようにポリマー(2-a)でGPCにより検出されたピークのうちの一方は、Mwが18万であった。これは、後述する比較例6で得られたポリマー(2-c)に相当するマクロモノマーが遷移金属化合物(B-1)によって重合されたため、ポリマー後述する比較例5で得られた(2-b)のMwよりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー(2-a)はMwが8,000でメチル分岐がほとんどない(検出限界以下の)側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。

【0176】上記ポリマー(2-b)の収量とポリマー(2-c)の収量からみると、遷移金属化合物(A-1)と遷移金属化合物(B-1)とにより重合されたポリマーであるポリマー(2-a)は低分子量体の比率が高いはずであるのに、ポリマー(2-a)のGPCのピーク強度比は高分子量体の方が大きいことから、ポリマー(2-a)は遷移金属化合物(A-1)により重合されたポリマーと遷移金属化合物(B-1)により重合されたポリマーとの混合物ではなく、遷移金属化合物(B-1)により重合されたポリマー(ビニル末端マクロマー)の一部が遷移金属化合物(A-1)により共重合された分岐型ポリマーを含むポリマーであることを示している。

【0177】  
30 【比較例5】遷移金属化合物(B-1)を加えなかったこと以外は実施例2の【重合】と同様にしてポリマー(2-b)を得た。収量は0.18g、Tmは133℃、Mwは11万、Mw/Mnは4.1であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。

【0178】  
30 【比較例6】遷移金属化合物(A-1)を加えなかったこと以外は実施例2の【重合】と同様にしてポリマー(2-c)を得た。収量は0.96g、Tmは128℃、Mwは8,000、Mw/Mnは2.1であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、メチル分岐は検出されなかった。

【0179】  
40 【実施例3】【重合】充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製重合器に精製トルエン250mlを加えて、エチレンを100リットル/hの流量で20分間流通させた。次いで50℃に昇温し、MAO-1 1.25mmolを加えた。さらに、遷移金属化合物(A-1)0.005mmolと遷移金属化合物(B-1)0.00025mmolとを加えた。攪拌下に50℃でエチレンを100リットル/hの流量で5分間流通させることによって重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール1リットル中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。漉別したポリマーは1リットルのメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー(2-a)の収量は0.65gであった。

【0174】【ポリマー(2-a)の分析】得られたポリ

100リットル/hの流量で5分間流通させることによって重合を行った。

【0180】次いで、エチレンの供給を停止して、攪拌下に50℃でプロピレンを100リットル/hの流量で1時間流通させることによって2段目の重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール1リットル中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。濾別したポリマーは1リットルのメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー(3-a)の収量は8.39gであった。

【0181】[ポリマー(3-a)の分析] 得られたポリマー(3-a)をDSCで分析したところ、T<sub>m</sub>は125℃であった。また、GPCで分析したところ、M<sub>w</sub>が8,000程度のショルダーピークを有するシングルピークを検出した。このピークは、M<sub>w</sub>が21万、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.6であった。

【0182】[長鎖分岐の有無の判定] 上記のようにポリマー(3-a)のM<sub>w</sub>は18万であり、後述する比較例7で得られたポリマー(3-b)のM<sub>w</sub>である14万よりも高い。これは、後述する比較例8で得られたポリマー(3-c)に相当するビニル末端マクロモノマーが遷移金属化合物(B-1)によって共重合されたため、ポリマー

(3-b)のM<sub>w</sub>よりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー(3-a)はM<sub>w</sub>が8,000でメチル分岐がほとんどない(検出限界以下の)側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。なお、ポリマー(3-a)のT<sub>m</sub>が、ポリマー(3-b)およびポリマー(3-c)のいずれのT<sub>m</sub>よりも低い値を示したこともポリマー(3-a)が分岐型ポリマーであることを示唆している。

### 【0183】

【比較例7】遷移金属化合物(B-1)を加えなかったこと以外は実施例3の[重合]と同様にしてポリマー(3-b)を得た。収量は4.5g、T<sub>m</sub>は129℃、M<sub>w</sub>は14万、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.3であり、GPCにより検出されたピークはシングルピークであった。

### 【0184】

【比較例8】また遷移金属化合物(A-1)を加えなかつたこと以外は実施例3の[重合]と同様にしてポリマー(3-c)を得た。収量は1.0g、T<sub>m</sub>は128℃、M<sub>w</sub>は8,000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.2であり、GPCにより検出されたピークはシングルピークであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、メチル分岐は検出されなかった。

### 【0185】

#### 【表1】

表 1

	モル-% 種類	モル-%含量 (C) 重量%	MFR g/10分	MT g	*1	Ea ×10 <sup>3</sup> J/mol	*2	ペキシ基以上 の分岐 個/1000C
実施例1	—	0	1.6	0.60	1.45	45.0	30.0	1.4
比較例3	ヘキサ-1	10	3.8	0.50	0.68	31.5	32.5	0
比較例4	オクタ-1	13	3.5	0.79	0.73	40.3	33.7	19.8

\*1 2.20×MFR<sup>-0.88</sup> の値

\*2 α-オレフィンの炭素原子数が4～20でC≥4.1重量%の場合: 0.385×C+28.7

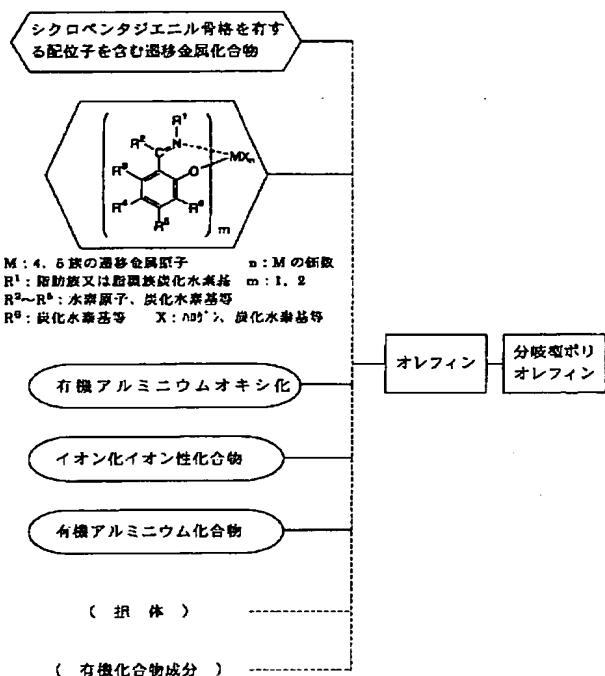
C<10重量%の場合: 30

#### 【図面の簡単な説明】

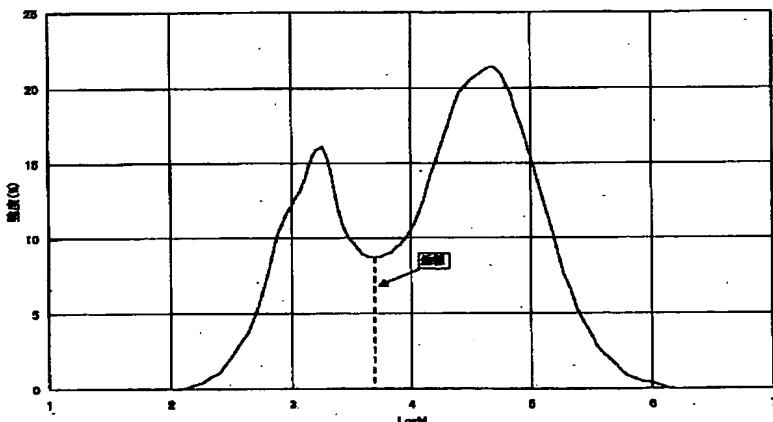
【図1】本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】実施例1で得られたポリマーのGPCチャートである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 松尾 真吾

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 斎藤 純治

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 藤田 照典

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 三谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 高橋 守

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 佐藤 康雄

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

F ターム(参考) 4J028 AA02A AB01A AC02A AC10A  
AC22A AC26A AC27A AC28A  
AC31A AC32A AC42A BA01B  
BB01B BC01B BC05B BC06B  
BC08B BC09B BC12A BC13A  
BC15B BC16B BC17B BC19B  
BC20B BC24B BC25B BC27B  
BC28B BC29B BC30B CA11C  
CA15C CA16C CA25C CA27C  
CA28C CA29C CA30C CB22C  
CB25C CB43C CB84C CB87C  
CB89C EC01 EC03 FA02  
FA04 FA07 GA01 GA06 GA07  
GA08 GA16 GA18 GB01  
4J100 AA01Q AA02P AA03Q AA04Q  
AA07Q AA09Q AA15Q AA16Q  
AA17Q AA19Q AA21Q AR03Q  
AR04Q CA04 DA01 DA04  
DA19 DA36 DA41 DA42 DA49  
FA10 JA00